

No. 7

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-189696
 (43) Date of publication of application : 13.07.1999

(51) Int.Cl.

C08L 5/00
 C08F255/00
 C08F290/06
 C09D 5/00
 C09D 11/10
 // C09D151/00
 C09J151/00
 (C08F255/00
 C08F220:26)

(21) Application number : 09-358740

(71) Applicant : NIPPON PAPER INDUSTRIES CO LTD

(22) Date of filing : 26.12.1997

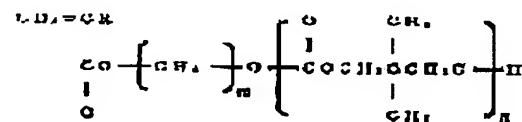
(72) Inventor : URATA KEIJI
 UEDA TAKAAKI
 TAKAMOTO NAOSUKE

(54) BINDER RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION AND USE THEREOF

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a uniform transparent reaction liquid and a composition having good adherence even to a polyolefin by the graft copolymerization of a carboxylated, chlorinated polyolefin, a monomer containing an ethylenically unsaturated bond in the molecule, and a monomer containing both an ethylenically unsaturated bond and a hydroxyl group in the molecule.

SOLUTION: The carboxylated, chlorinated polyolefin (A) comprises the one grafted with at least one unsaturated carboxylic acid monomer selected from carboxylic acids and/or carboxylic acid anhydrides at a graft ratio of 1-10 wt.% and has a chlorine content of 5-50 wt.%. An example of the monomer (B) containing an ethylenically unsaturated bond in the molecule is (meth)acrylic acid. The monomer (C) containing both an ethylenically unsaturated bond and a hydroxyl group in the molecule is represented by the formula (wherein R is H or methyl; (m) is 1 to 4; and (n) is 1 to 3), for example, a (meth) acrylic ester modified with dimethyltrimethylene carbonate. The reaction ratio of component A to the total of component B and component C is (90/10) to (10/90). It is desirable that the content of hydroxyl groups in the composition is 0.1-5 wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-189696

(43)公開日 平成11年(1999)7月13日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 L 51/00
C 08 F 255/00
290/06
C 09 D 5/00
11/10

識別記号

F I
C 08 L 51/00
C 08 F 255/00
290/06
C 09 D 5/00
11/10

D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-358740

(22)出願日 平成9年(1997)12月26日

(71)出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72)発明者 浦田 啓司

山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本
製紙株式会社化成品開発研究所内

(72)発明者 上田 隆明

山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本
製紙株式会社化成品開発研究所内

(72)発明者 高本 直輔

山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本
製紙株式会社化成品開発研究所内

(74)代理人 弁理士 河澄 和夫

(54)【発明の名称】 バインダー樹脂組成物及びその製造方法と用途

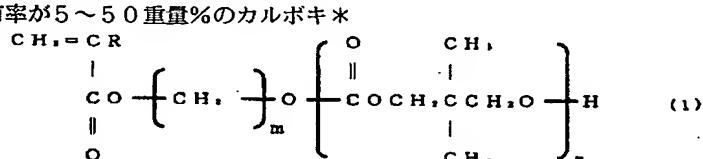
(57)【要約】

【課題】 カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンと重合可能なモノマーとの反応性を改良することで、ポリオレフィンに対する付着性やその他の物性がより改善された塗料、プライマー、印刷インキあるいは接着剤用のバインダー樹脂組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 塩素含有率が5~50重量%のカルボキシ

* シル基含有塩素化ポリオレフィンに、1分子中にエチレン性不飽和結合を含有するモノマー及び下記一般式
(1) に示す1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を含有するモノマーをグラフト共重合して得られるバインダー樹脂組成物。

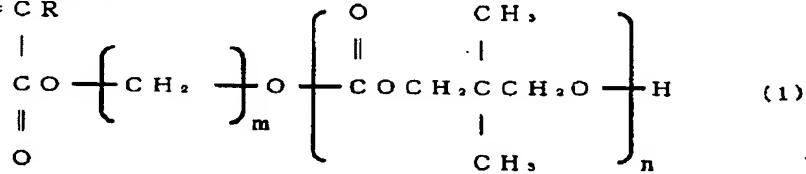
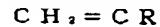
【化1】



式中のRはHまたはCH₃、mは1~4の整数、nは1~3の整数。

【特許請求の範囲】

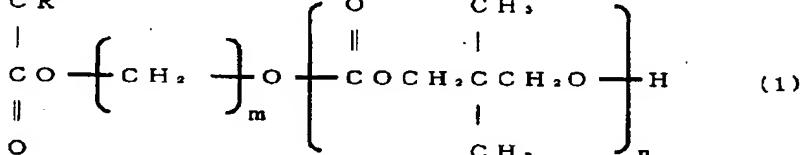
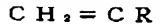
【請求項1】 カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物から選ばれた少なくとも1種の不飽和カルボン酸モノマーのグラフト率が1～10重量%で塩素含有率が5～50重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン *



式中のRはHまたはCH₃。mは1～4の整数。nは1～3の整数。

【請求項2】 水酸基含有量が0.1～5重量%である請求項1記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項3】 カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物から選ばれた少なくとも1種の不飽和カルボン酸モノマーのグラフト率が1～10重量%で塩素含有率が5～50重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン *



式中のRはHまたはCH₃。mは1～4の整数。nは1～3の整数。

【請求項4】 請求項1又は2記載のバインダー樹脂組成物を有効成分とする、ポリオレフィン系のフィルム、シート、成型物に適用できるプライマー。

【請求項5】 請求項1又は2記載のバインダー樹脂組成物を有効成分とする、ポリオレフィン系のフィルム、シート、成型物に適用できる塗料。

【請求項6】 請求項1又は2記載のバインダー樹脂組成物を有効成分とする、ポリオレフィン系のフィルム、シート、成型物に適用できるインキ。

【請求項7】 請求項1又は2記載のバインダー樹脂組成物を有効成分とする、ポリオレフィン系のフィルム、シート、成型物に適用できる接着剤。

【発明の詳細な説明】

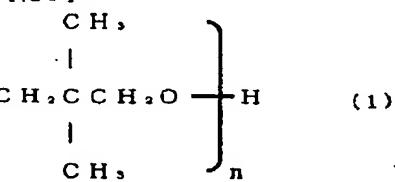
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリオレフィン系樹脂、例えはポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレン共重合物、エチレンプロピレンジエン共重合物などの保護又は美粧を目的として用いられるバインダー樹脂組成物に関し、更に詳しくはこれらのシートやフィルム及び成型物に対し優れた付着性やその他の物性に優れるプライマー、塗料、印刷インキあるいは接着剤用のバインダー樹脂として用いる組成物に関する。

【0002】

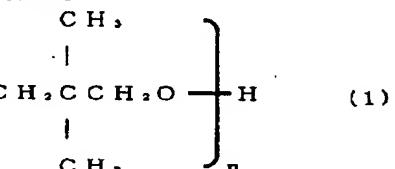
* に、1分子中にエチレン性不飽和結合を含有するモノマー及び下記一般式(1)に示す1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を含有するモノマーをグラフト共重合して得られるバインダー樹脂組成物。

【化1】



※に、1分子中にエチレン性不飽和結合を含有するモノマー及び下記一般式(1)に示す1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を含有するモノマーをグラフト共重合することを特徴とするバインダー樹脂組成物の製造方法。

【化2】



式中のRはHまたはCH₃。mは1～4の整数。nは1～3の整数。

【従来の技術】プラスチックは、高生産性でデザインの自由度が広く、軽量、防錆、耐衝撃性等多くの利点があるため、近年、自動車部品、電気部品、建築資材等の材料として広く用いられている。とりわけポリオレフィン系樹脂は、価格が安く成形性、耐薬品性、耐熱性、耐水性、良好な電気特性など多くの優れた性質を有するため、工業材料として広範囲に使用されており、将来その需要の伸びが最も期待されている材料の一つである。しかしながらポリオレフィン系樹脂は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等、極性を有する合成樹脂と異なり、非極性でかつ結晶性のため、塗装や接着が困難であると言う欠点を有する。

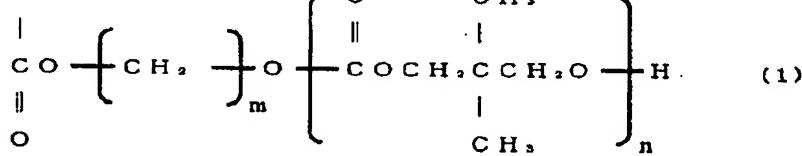
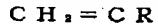
【0003】そこで従来よりポリオレフィン系樹脂成形物の表面を、プラズマ処理やガス炎処理し活性化することにより付着性を改良しているが、この方法は工程が複雑で多大な設備費や時間的なロスを伴うこと、又、成形物の形の複雑さ及び樹脂中の顔料や添加物の影響により、表面処理効果にバラツキを生ずる等の欠点を有している。

【0004】このような前処理なしに塗装する方法として、自動車のポリプロピレンバンパー塗装に見られるようなプライマー組成物が種々提案されており、取り分け

ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する塩素化ポリオレフィンが多く使用されている。しかしながら、塩素化ポリオレフィンは紫外線や熱に対する耐性が劣るため十分な塗膜性能を有するとはいえない、これらの改良が強く望まれていた。これらを改良する手段として、良好な塗料物性を有するアクリル樹脂やアルキッド樹脂を混合して使用する試みがなされている。しかし本来アクリル樹脂やアルキッド樹脂は塩素化ポリオレフィンと相溶性が悪いため、塗膜の光沢が低下し、外観を著しく損なうなどの問題を生ずる。

【0005】これらの欠点を改良するため特開昭58-71966号公報には、アクリル系単量体と塩素化ポリオレフィンを共重合して得られる被覆用組成物や、特開昭59-27968号公報には、水酸基を有するアクリル系単量体等と塩素化ポリオレフィンを共重合させた塩素化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル共重合体と、イソシアネート化合物を必須成分として成る塗料組成物や、特開昭62-95372号公報には、塩素化ポリオレフィンと液状ゴムの存在下で、水酸基を有するアクリル系単量体等と共に重合した水酸基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィン及びイソシアネート化合物を主成分として成る接着剤樹脂組成物や、特開平5-9428号公報、特開平5-194910号公報には、塩素化ポリオレフィンを長鎖の水酸基含有ビニルモノマー、不飽和カルボン酸、不飽和ポリエステル樹脂等で共重合し、イソシアネート化合物と紫外線吸収剤や酸化防止剤とを含んでなる等々の組成物が提案されている。しかし、塩素化ポリオレフィンは本質的に上記した共重合性のモノマーや樹脂との反応性が悪いため、これらと共に重合しても白濁や二層分離を生じ、均一で透明な溶液が得られず、良好な塗料、プライマー、接着剤等のバインダー樹脂とはなり得ない。

【0006】本発明者等は、均一で透明なバインダー樹脂を得る方法を、特願平8-506386号で既に提案している。



式中のRはHまたはCH₃、mは1～4の整数、nは1～3の整数。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンは、ポリオレフィンを熱溶解し、必要であれば熱分解により減成したポリオレフィンの溶融樹脂を、回分式あるいは連続式でラジカル発生剤の存在下に、不飽和カルボン酸モノマーをグラフト共重合した後、水又は四塩化炭素或はクロロホルムの如き溶媒に分散又は溶解し、ラジカル発生剤の存在下或は紫外線の照射下において、加圧又は常圧下で50～120

*る。即ち、ポリオレフィンにα、β-不飽和カルボン酸及び/又はその無水物をグラフト重合した後塩素化したカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンと、ポリオレフィンの塩素化反応中に、空気、酸素、オゾンより選ばれた少なくとも1種又は2種以上を用いて酸化処理した塩素化ポリオレフィンの混合物に、1分子中にエチレン性不飽和結合を含有する単量体及び/又は1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を含有する単量体をグラフトさせる方法である。しかしこの方法も、均一で透明なバインダー樹脂を得る方法としては優れているものの、塩素化反応中に酸素等で酸化処理するため塩素化ポリオレフィンが不安定になり、結果として合成された組成物が不安定になるという欠点を有するものであった。

【0007】

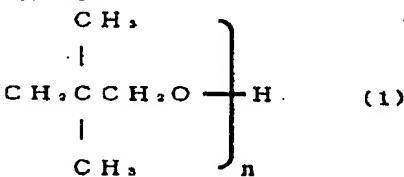
【発明が解決しようとする課題】本発明は、特願平8-506386号で提案した組成物の欠点である不安定さを改善し、上記のような問題を解決したものであり、従来の塩素化ポリオレフィン変性物よりも遥かに優れる、塗料、プライマー、印刷インキ、接着剤等のバインダー樹脂を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明者等は、カルボン酸及び/又はカルボン酸無水物から選ばれた少なくとも1種の不飽和カルボン酸モノマーのグラフト率が1～10重量%で塩素含有率が5～50重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンに、1分子中にエチレン性不飽和結合を含有するモノマー及び下記一般式(1)に示す1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を含有するモノマーをグラフト共重合して得られるバインダー樹脂組成物が上記目的を達成することを見出し、本発明を成すに至った。

【0009】

【化3】



℃の温度範囲で塩素ガスを吹き込み塩素化反応した後、溶媒を留去し、安定剤を添加するとともにトルエンやキシレン等の有機溶剤で置換した溶液として得ることができる。又、塩素化した後、塩素化溶媒を減圧濃縮し、安定剤を添加した後、溶媒を減圧留去するためのペント口を設置したペント付押出機等で溶媒を完全に除去した固体物として得ることもできる。

【0011】ラジカル発生剤として、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシ

ド、ジクミルバーオキシド、ベンゾイルバーオキシド、*tert*-ブチルバーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンバーオキシド、ジ-*tert*-ブチルジバーフタレートのようなバーオキシド類やアゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル類がある。

【0012】又、グラフト共重合反応に用いられる不飽和カルボン酸モノマー及びその無水物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸等がある。

【0013】該塩素化ポリオレフィンの安定剤としては、塩素系樹脂であるポリ塩化ビニルに使用される安定剤がそのまま適用できる。例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹼類、酸化鉛、三塩基性硫酸鉛等の無機酸塩類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート等の有機金属化合物類、ハイドロタルサイト類化合物、エポキシ化合物類である。

【0014】しかしながら、この中でエポキシ化合物が最も一般的に使用されている。例えば、天然の不飽和基を有する植物油を過酢酸などの過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油である。又、オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の不飽和脂肪酸エステルをエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類、エポキシ化テトラヒドロフタレートに代表されるエポキシ化脂環化合物類、ビスフェノールAや多価アルコールとエピクロルヒドリンを縮合した例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロビレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等である。又、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェノールポリエレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表されるモノエポキシ化合物類等である。

【0015】本発明に用いられるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンは、ポリオレフィンを上記の方法で塩素化した塩素化ポリオレフィンの溶液品とした後、ラジカル発生剤の存在下に不飽和カルボン酸モノマー及びその無水物をグラフト共重合することでも得ることができる。グラフト共重合反応に用いられるラジカル発生剤や不飽和カルボン酸モノマー及びその無水物は、上記したもののがそのまま使用できる。

【0016】カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン

中の不飽和カルボン酸モノマー及びその無水物のグラフト率は1~10重量%が好ましい。グラフト率が1重量%未満であると、エチレン性不飽和結合を有するモノマー等とのグラフト反応性が不十分となり反応液が白濁したり二層分離する。グラフト率が10重量%を超えるとエチレン性不飽和結合を有するモノマー等とのグラフト反応時にゲル化したり、ポリオレフィンとの付着性が悪くなる。

【0017】又、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は5~50重量%が好ましい。塩素含有率が低すぎると溶液状態が悪くなり、塩素含有率が高すぎるとポリオレフィンとの付着性が悪くなる。

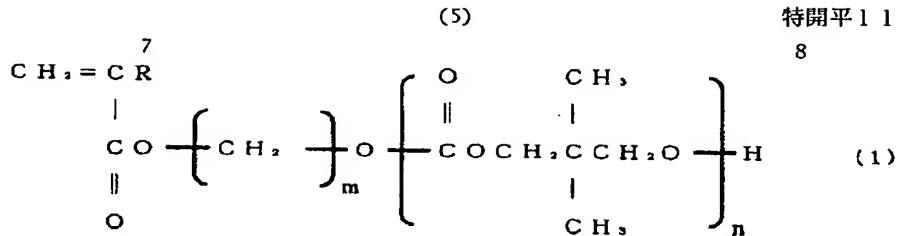
【0018】本発明のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの原料としては、結晶性ポリプロピレン、すなわち、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレンを用いることができるが、一般的には前者が使用される。重量平均分子量は10,000~300,000のものが使用できる。

【0019】又、プロピレン- α -オレフィン共重合物を原料として用いることができる。すなわち、プロピレンを主体としてこれに α -オレフィンを共重合したものであり、ブロック共重合物でもランダム共重合物の何れでも使用できる。 α -オレフィン成分としては、例えばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等を例示することができる。プロピレン成分の含有量は50~98モル%が最適で、50モル%未満だとポリプロピレンに対する付着性が低下する。又、98モル%を越えると塗膜の柔軟性が悪くなる。

【0020】本発明に用いられる1分子中にエチレン性不飽和結合を含有するモノマーとしては、例えは(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ステレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル等があり、ポリスチレンやポリ(メタ)アクリレートの末端に重合可能な(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー等の化合物も使用できる。

【0021】本発明に用いられる下記一般式(1)に示される1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を含有するモノマーは、下式に示す構造を有するものであり、ジメチルトリメチレンカーボネート変性(メタ)アクリル酸エステルに総称される化合物である。

【化4】



式中の R は H または CH₃。 m は 1 ~ 4 の整数。 n は 1 ~ 3 の整数。

即ち、(メタ)アクリル酸エステルに代表される化合物はメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートの4種類である。 m が4を超えると均一で透明な反応液が得られないので好ましくない。又、ジメチルトリカーボネート部分の n は1~3の整数で3を超えると均一で透明な反応液が得られないので好ましくない。

〔0022〕該モノマーにより導入される水酸基の量は、グラフト共重合して得られるバインダー樹脂中に0.1～5wt%が好ましい。0.1wt%未満だとグラフト共重合しても反応液が白濁や二層分離して均一で透明な溶液が得られない。5wt%を越えるとグラフト共重合反応中にゲル化する可能性があり、ポリオレフィンに対する付着性も悪くなる。

【0023】カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンと1分子中にエチレン性不飽和結合を含有するモノマー及び1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を含有するモノマーをグラフト共重合する反応方法は、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを溶剤で適当に希釈し、次いで加温し重合開始剤を添加した後、モノマーを徐々に加えながら反応することを基本プロセスとするが、モノマーをあらかじめ混合し、重合開始剤を添加した後加温し反応しても良い。

【0024】反応に使用する溶剤は、トルエン、キシリソ等の芳香族系溶剤が好ましく、他に酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール系溶剤、脂肪族系溶剤、環状脂肪族系溶剤等を併用しても差し支えない。重合開始剤としては上記したラジカル発生剤がそのまま使用できる。

【0025】本発明のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンと1分子中にエチレン性不飽和結合を有するモノマー及び1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を有するモノマーの重量比率は、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン／[1分子中にエチレン性不飽和結合を含有するモノマー] + [1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を含有するモノマー] = 90／10～10／90が好ましい。カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンが多すぎると耐候性が悪くなり、少なすぎるとポリオレフィン系樹脂に対する付着性が悪くなる。

〔0026〕本発明のバインダー樹脂組成物は、そのままコーティングして用いても良いが、顔料、溶剤、その他の添加剤、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料沈降防止剤を加え混練、分散して塗料や印刷インキとして用いることができる。更に、ポリプロピレン系樹脂を始めとする各種プラスチックの接着剤あるいは塗装用のプライマーとしても使用できる。バインダー樹脂組成物の配合量は、その目的に応じて任意に調整が可能であるが、各種プラスチックに対する付着性及び組成物の凝集力という点から10重量%以上が好ましい。

【0027】又、該ペインダー樹脂組成物はそれだけで
20 バランスの取れた塗膜物性を示すが、必要であれば、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエスチル樹脂、ポリエスチルポリオール、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリオレフィン等を更に添加して用いても差し支えない。

[0028]

【作用】本発明の特徴とするところは、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンと1分子中にエチレン性不飽和結合を含有するモノマー及び1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を含有するモノマーをグラフト共重合することで、本質的に反応性が劣る塩素化ポリオレフィンと該モノマーとの反応性を改善し、均一で透明な反応液を得ると共に、従来付着が困難であったポリオレフィンに対しても良好な付着性を示すバインダー樹脂組成物を得ることにある。

【029】ここで、1分子中にエチレン性不飽和結合を含有するモノマーの重合物は、バインダー樹脂の骨格を形成するために欠かせない成分である。又、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンもバインダー樹脂の骨格を成すものではあるが、主としてポリオレフィンに対する付着性を付与するための成分である。

〔0030〕1分子中にエチレン性不飽和結合と水酸基を含有するモノマーであるジメチルトリメチレンカーボネート変性(メタ)アクリル酸エステルは、均一で透明な反応液を得るための重要な成分である。即ち、該モノマー中の水酸基とカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン中のカルボキシル基がエステル化反応し、ここを反応点としグラフト共重合が進行するために、均一で透明な反応液が得られるものと考えられる。

50 [0031]一方、該モノマー以外の水酸基含有モノマー

一、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等を用いてグラフト共重合反応を行った場合、反応液が2層分離したり白濁することから、明確な理由は不明であるが、本発明に用いるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンとジメチルトリメチレンカーボネート変性(メタ)アクリル酸エステルとの反応及び他のモノマーとの反応がバランス良く進行することにより、他に例を見ない均一で透明なバランスの取れたグラフト共重合物を得ることができたものと思われる。

【0032】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0033】(製造例-1) 180°Cにおける溶融粘度が2500 mPa·sでエチレン含有量が6モル%のエチレン-プロピレン共重合物6kgを、攪拌機とモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三ッ口フラスコ中にいれ、180°Cで一定に保たれた油浴中で完全に溶解した。フラスコ内の窒素置换を約10分間行った後、攪拌を行いながら無水マレイン酸240gを5分間かけて投入し、次にジ-tert-ブチルバーオキシド24gを50mlのヘプタンに溶解し、定量ポンプで約30分間かけて添加した。この時、系内は180°Cに保たれ、更に約1時間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら約30分間かけて未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をグラスライニングされた反応釜に投入し、1001のクロロホルムを加え、2.5kg/cm²の圧力下に110°Cで完全に溶解した後、紫外線を照射しつつ、塩素ガスを吹き込み塩素化反応を行った。反応終了後、溶媒のクロロホルムをエバボレーターで留去し、トルエン置換し、脱塩酸を抑えるためと保存中架橋による溶液粘度の上昇を抑えるための安定剤として、モノエボキシ化合物であるsec-ブチルフェニルグリシルエーテルを固形分に対して4重量%添加し、固形分が20重量%のカルボキシル基含有塩素化エチレン-プロピレン共重合物のトルエン溶液を得た。この時の塩素含有率は21.2重量%(対固形分)で無水マレイン酸グラフト率は2.5重量%(対固形分)であった。

【0034】(製造例-2) 数平均分子量が約150

00のアイソタクチックポリプロピレン6kg、無水マレイン酸420g、ジ-tert-ブチルバーオキシド42gを用いる以外は製造例1と同様な溶融反応を行い、次いで同様に塩素化反応を行った。溶媒のクロロホルムをエバボレーターで減圧濃縮し、sec-ブチルフェニルグリシルエーテルを固形分に対して4重量%添加した後、反応溶媒を減圧留去するためのペント口を備えたペント付押出機でクロロホルムを完全に除去し、ストランド状に押出し、水で冷却し、水冷式ベレタイザー(有限会社勝製作所製 機種: KM-150)でペレット化したカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの固形物を得た。この時の塩素含有率は24.3重量%(対固形分)で無水マレイン酸グラフト率は4.3重量%(対固形分)であった。

【0035】(製造例-3) メルトイインデックスが14g/min(ASTM D1238-62Tに準じて測定した)のアイソタクチックポリプロピレン6kgをグラスライニングされた反応釜に投入し、1001の四塩化炭素を加え、2kg/cm²-110°Cの条件下で充分に溶解した後、紫外線を照射しつつ塩素ガスを反応釜底部より吹き込み塩素含有率が30重量%の反応液を得た。次にエバボレーターで濃縮した後、安定剤としてtert-ブチルフェニルグリシルエーテルを固形分に対して4重量%添加し、反応溶媒である四塩化炭素をトルエンに置換し、固形分濃度が30重量%の塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液を得た。次にこの塩素化ポリプロピレン溶液1000gを攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素で置換し、90°Cで攪拌を行しながらベンゾイルバーオキシドを3g加え、約30分間攪拌した。次にメタクリル酸15gを滴下ロートより約30分間かけて投入し、更に3時間反応した後濃度調整を行い、固形分が20重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液を得た。この時の塩素含有率は27.6重量%(対固形分)でメタクリル酸グラフト率は4.7重量%(対固形分)であった。

【0036】製造例1~3で得たカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを表1にまとめた。

【0037】

【表1】

表1 製造例1～3のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの内容

	製造例-1	製造例-2	製造例-3
原 料 ポリオレフィン	トルエン-プロピレン共重合物	アソタクチックポリプロピレン	アソタクチックポリプロピレン
固 形 分 (トルエン溶液)	20重量%	固体物 (ペレット)	20重量%
塩 素 含 有 率 (対 固 形 分)	21.2重量%	24.3重量%	27.6重量%
カーボキシル化 物 グラフト率 (対 固 形 分)	2.5重量% (無水マレイン酸グラフト率)	4.3重量% (無水マレイン酸グラフト率)	4.7重量% (メタクリル酸グラフト率)

【0038】(実施例-1) 搅拌機と温度計とモノマーを還流するための冷却管を取り付けたフラスコ中に、製造例-1で得たカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン500gとトルエン250gを投入し、85℃に加温した。次に、ベンゾイルバーオキシド5gを添加し30分間搅拌した後、メチルメタクリレート245g、シクロヘキシルメタクリレート100g、メタクリル酸10g、ジメチルトリメチレンカーボネート(1量体)変性アクリル酸エチル(以下HEACと称す)40gを約3時間かけて添加し、更に約7時間グラフト共重合反応を行い、固体分濃度を40重量%トルエン溶液に調整し、均一で透明なバインダー樹脂溶液を得た。次に以下に示す方法で、プライマー試験、塗料試験、インキ試験を行った。結果を表2、3、4に示した。

【0039】(実施例-2) 製造例-2で得たカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン固体物(ペレット)150gをトルエン660gに溶解し、ベンゾイルバーオキシド5g、メチルメタクリレート200g、n-ブチルメタクリレート70g、スチレン30g、アクリル酸10g、ジメチルトリメチレンカーボネート(1量体)変性メタクリル酸エチル(以下HEMACと称す)35gを採取する以外は、実施例1と同様な方法でグラフト共重合反応を行い、固体分濃度を40重量%トルエン溶液に調整し、均一で透明なバインダー樹脂溶液を得た。次に以下に示す方法で、プライマー試験、塗料試験、インキ試験を行った。結果を表2、3、4に示した。

【0040】(実施例-3) 製造例3で得たカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン875g、ベンゾイルバーオキシド5g、メチルメタクリレート155g、n-ブチルメタクリレート125g、メタクリル酸5g、HEAC35gを採取する以外は、実施例1と同様な方法でグラフト共重合反応を行い、固体分濃度を40重量%トルエン溶液に調整し、均一で透明なバインダー樹脂溶液を得た。次に以下に示す方法で、プライマー試験、塗料試験、インキ試験を行った。結果を表2、3、4に示した。

【0041】(比較例-1) 数平均分子量が5000*

[プライマー試験方法]

1) プライマーの配合組成

*のアソタクチックポリプロピレン5kgを四塩化炭素80lに加圧下(2kg/cm²)で均一に溶解し、100～110℃の温度で紫外線を照射しつつ塩素ガスを吹き込み塩素化を行った。塩素含有率が約20重量%に達した時、塩素ガスを塩素/空気の容積比が約10/90となる混合ガスに切り替え、酸化処理を行いつつゆるやかに塩素化を行った。酸化処理の程度は、赤外分光光度計で下記に示す官能基指数を追跡測定しながら、官能基指数が15.5で塩素含有率が30.2重量%の試料を抜き取り、四塩化炭素を留去し、トルエン置換し、固体分濃度が50重量%の酸化処理した塩素化ポリプロピレンを得た。

$$\text{官能基指数} = (\text{1730 cm}^{-1} \text{の吸光度} / \text{2970 cm}^{-1} \text{の吸光度}) \times 100$$

【0042】次に、製造例1で得た塩素化ポリプロピレン375g、酸化処理した塩素化ポリプロピレン50g、トルエン325g、ベンゾイルバーオキシド5g、メチルメタクリレート255g、メタクリル酸10g、シクロヘキシルメタクリレート110g、2-ヒドロキシエチルアクリレート(以下2HEAと称す)20gを採取する以外は、実施例1と同様な方法でグラフト共重合反応を行い、固体分濃度を40重量%トルエン溶液に調整し、均一で透明なバインダー樹脂溶液を得た。次に以下に示す方法で、プライマー試験、塗料試験、インキ試験を行った。結果を表2、3、4に示した。

【0043】(比較例-2) 製造例1で得た塩素化ポリプロピレン500g、トルエン250g、ベンゾイルバーオキサイド5g、メチルメタクリレート255g、メタクリル酸10g、シクロヘキシルメタクリレート110g、2HEA20gを採取する以外は、実施例1と同様な方法でグラフト共重合反応を行い、固体分濃度を40重量%トルエン溶液に調整した。バインダー樹脂溶液は白濁し、静置しておくと二層分離した。次に以下に示す方法で、プライマー試験、塗料試験、インキ試験を行った。結果を表2、3、4に示した。

【0044】

13

14

バインダー樹脂溶液組成物（40%トルエン溶液）	… 100重量部
二酸化チタン	… 20 "
カーボンブラック	… 0.4 "

2) プライマーの調整

上記組成をサンドミルで約1時間混練した後、フォードカップ#4で12~13秒/20°Cになるようキシレンで希釈し調整した。

3) 塗装方法

ポリプロピレン板（TX-933A, 三菱化学(株)製）

↓
中性洗剤で洗浄

↓
プライマーをエアースプレーで塗装（膜厚10~15μm）

↓
室温で15~20分間乾燥

↓
クリヤーをスプレー塗装（2液硬化型ウレタン塗料, 膜厚30μm）

↓
室温で20~30分間乾燥

↓
焼き付け（80°C-30分間）

↓
24時間室温で静置後塗膜の試験を実施

10

20

*

*【0045】(評価方法)

・付着性

塗面上に1mm間隔で素地に達する100個のゴバン目を作り、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥し、残存するゴバン目の数を調べた。

・耐湿性

塗装板を50°C、相対湿度98%の雰囲気に240時間放置し、塗膜の状態と付着性を調べた。

・耐温水性

塗装板を40°Cの温水に240時間浸漬し、塗膜の状態と付着性を調べた。

・耐ガソリン性

塗面上に素地に達するスクラッチ（×印）を入れ、ガソリン/エタノール=9/1（容積比）に浸漬し塗膜の状態を調べた。

・耐紫外線性

塗装板をQUV促進耐候性試験機（Q-PANEL COMPANY製）にて耐紫外線性を試験した。結果の判定はQUV暴露時間ごとの付着性で塗膜の劣化を判断した。

【0046】

2) 塗料の調整

上記組成をサンドミルで約1時間混練した後、フォードカップ#4で12~13秒/20°Cの粘度になるようキシレンで希釈し調整した。

3) 塗装方法

ポリプロピレン板（TX-933A, 三菱化学(株)製）

↓
中性洗剤で洗浄

↓
塗料をエアースプレーで塗装（膜厚30μm）

↓
室温で20~30分間乾燥

※【焼き付け（60°C-30分間）】

↓

48時間室温で静置後塗膜の試験を実施

【0047】(評価方法)

・付着性、耐湿性、耐温水性については上記と同じ。

・耐バター性

40 塗面上にバターをしみ込ませた布を貼り付け、70°Cで7日間静置後、塗面上に残存するバターを完全に洗い落とした後、塗膜の付着性を調べた。

・耐アルカリ性

0.1規定のアルカリ水溶液に塗装板を120時間浸漬し、塗膜の状態を調べた。

【0048】

〔インキ試験方法〕

1) インキの配合組成

〔白インキ〕

15

16

バインダー樹脂溶液組成物（40%トレン 溶液） … 100重量部
二酸化チタン … 30 "

[赤インキ]

バインダー樹脂溶液組成物（40%トレン 溶液） … 100重量部
カーミン6BN … 14 "

*カーミン6BN：アゾ系有機顔料（東洋インキ製造（株）製）

2) インキの調整

上記組成をサンドミルで3時間練肉した後、#3ザーンカップで25～30秒/20°Cの粘度になるようトルエンで希釈し調整した。

【0049】（評価方法）

・セロテープ剥離試験

上記の方法で調整したインキを、コーティングロッド#14で未処理ポリプロビレンフィルム（以下未処理PPと称す）、コロナ放電処理ポリプロビレンフィルム（以下処理PPと称す）にそれぞれ塗工し、24時間室温で乾燥した後、セロファン粘着テープをインキ塗工面に貼*

*り付け、一気に剥がした時の塗工面の剥離状態を調べた。

・ヒートシール強度試験

10 セロテープ剥離試験と同様な方法で未処理PPと処理PPにインキを塗工し、24時間室温で乾燥した後、インキ塗工面を重ね合わせ、120°C-1kg/cm²で2秒間の圧着条件でヒートシールを行い、24時間後テンションにて180°剥離強度を測定した（引っ張り速度：50mm/min）。

【0050】

【表2】

表2 バインダー樹脂溶液の状態及びプライマー試験結果

バインダー樹脂溶液の状態	実施例-1	実施例-2	実施例-3	比較例-1	比較例-2
均一透明	均一透明	均一透明	均一透明	均一透明	白濁二層分離
付着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐湿性	異常なし 100/100	異常なし 100/100	異常なし 100/100	異常なし 100/100	アリスター発生 90/100
耐温水性	異常なし 100/100	異常なし 100/100	異常なし 100/100	異常なし 100/100	アリスター発生 85/100
耐ガソリン性	2時間浸漬後 異常なし	2時間浸漬後 異常なし	2時間浸漬後 異常なし	1時間浸漬後 塗膜剥離	1時間浸漬後 塗膜剥離
耐紫外線性 (QUV暴露時間)					
0	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
200	100/100	100/100	100/100	100/100	95/100
500	100/100	100/100	100/100	85/100	85/100
1000	100/100	100/100	100/100	35/100	20/100

【0051】

※※【表3】

表3 塗料試験結果

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	比較例-1	比較例-2
付着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐湿性	異常なし 100/100	異常なし 100/100	異常なし 100/100	異常なし 100/100	アリスター発生 90/100
耐温水性	異常なし 100/100	異常なし 100/100	異常なし 100/100	異常なし 100/100	アリスター発生 85/100
耐バター性	100/100	100/100	100/100	70/100	65/100
耐アルカリ性	異常なし	異常なし	異常なし	アリスター発生	アリスター発生

【0052】

【表4】

表4 インキ試験結果

試験	インキ色 フィルム	実施例-1		実施例-2		実施例-3		比較例-1		比較例-2	
		白	赤	白	赤	白	赤	白	赤	白	赤
セロテープ [*]	未処理PP	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良	不良
剥離	処理PP	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
ヒートシール強度 (g/cm)	未処理PP	180	150	173	158	150	143	100	95	95	80
	処理PP	315	248	315	285	300	225	190	150	150	110

【0053】

【発明の効果】比較例1は、本発明者等が既に特願平8-506386号で提案したバインダー樹脂組成物である。比較例2は、本願発明で用いるHEAC、HEMAC以外の不飽和基と水酸基を有するモノマーを用いて合成したバインダー樹脂組成物である。これらを実施例のバインダー樹脂と比較してみると、バインダー樹脂溶液の状態において実施例及び比較例1は均一透明な液状を示すが、比較例2は白濁二層分離となりグラフト共重合の反応性が劣っていることが分かる(表2)。

* 【0054】プライマー性能は実施例に比べ、比較例1は耐ガソリン性、耐紫外線性が劣り、比較例2は耐湿性、耐温水性、耐ガソリン性、耐紫外線性が劣っている(表2)。塗料物性においても同様な傾向を示すが、実施例に対し比較例では耐バター性、耐アルカリ性が劣っている(表3)。インキ物性に関して、実施例がPPフィルムに対し良好な付着性を示しているのに対し、比較例においては必ずしも十分とはいえない(表4)。以上の結果より、本願発明のバインダー樹脂組成物が有用であることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
// C 09 D 151/00
C 09 J 151/00
(C 08 F 255/00
220:26)

識別記号

F I
C 09 D 151/00
C 09 J 151/00